

INFLUENCE DE CERTAINS COLLOÏDES
SUR LA
DIFFÉRENCE DE POTENTIEL CATHODIQUE ¹

PAR LE DOCTEUR CHARLES MARIE

Chef de Travaux de Chimie-Physique à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

—

Dans un certain nombre de procédés industriels d'électrolyse, on recommande l'emploi de bains contenant de petites quantités de colloïdes usuels, tels que la gélatine ou la gomme ². Il était intéressant de rechercher comment ces corps agissaient sur la différence de potentiel cathodique et dans ce but nous avons pour un certain nombre de métaux recherché comment celle-ci variait dans ces conditions. Nous pensions devoir *a priori* attribuer à la viscosité un rôle important; en réalité il semble que la viscosité ne joue aucun rôle dans les phénomènes observés; elle est d'ailleurs très voisine de celle de l'acide pur pour les solutions étendues que nous avons employées ³. Il semble plutôt que le colloïde amené en nature à la cathode par le courant ou combiné aux ions (cas du cuivre) augmente simplement la résistance de passage définie par le rapport $\frac{e}{i}$ de la différence de potentiel cathodique à l'intensité du courant. Cette explication n'est d'ailleurs que partielle car elle ne per-

¹ Ce mémoire fut présenté à la Section de Sciences Physiques et Mathématiques du Congrès Scientifique International de Buenos Aires (10-25 juillet 1910).

² Voir à ce sujet FÖRSTER, *Elektrochemie der wässerigen Lösungen*, p. 203 et la bibliographie citée par E. MULLER (*Z. f. Elektrochemie*, t. 12, p. 31. 1906).

³ Mesures comparatives (Temps d'écoulement au viscosimètre Ostwald) — Acide $\text{SO}^4\text{H}^2\text{N}$ 7^m43^s — Acide N + 0,25 pour cent de gélatine 8^m0^s — Acide N + 1 pour cent de gomme arabique 8^m15^s. Voir en particulier pour la viscosité des colloïdes : H. GARRETT, *Dissertation*. Heidelberg, 1903 ; MULLER, *Ber. d. Deuts. chem. Gesell.*, t. 37, p. 13. 1909.

met pas de comprendre pourquoi le platine platiné est indifférent à l'action des colloïdes.

Nous nous contenterons dans ce travail de décrire les expériences effectuées, laissant à une étude ultérieure le soin de décider si l'on peut trouver une explication générale des faits observés.

Méthode de mesure. — Le dessin ci-dessous permet de comprendre le dispositif adopté. En dehors des appareils ordinaires il comprenait :

En E un grand creuset contenant l'électrode. Ce creuset était en platine (en plomb pour les expériences faites sur ce métal), il contenait l'électrode L repérée en hauteur et en position par un dispositif très sim-

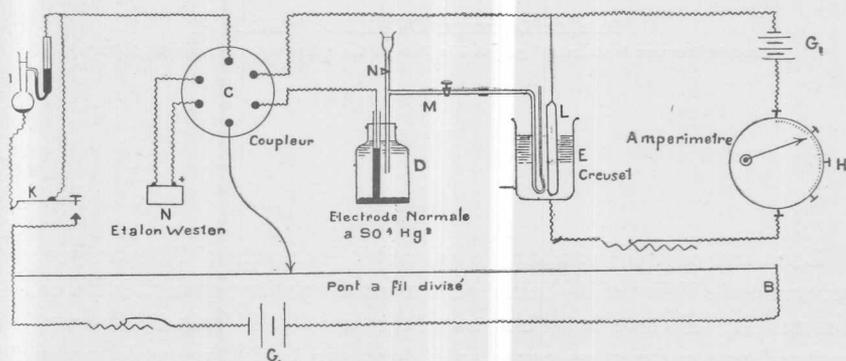


Fig. 1

ple, et placée le plus souvent dans un vase poreux. Un courant d'eau entourant E permettait de maintenir la température constante.

La prise de courant au contact de l'électrode était faite au moyen du tube représenté par la figure 2, en grandeur réelle; cette forme est particulièrement commode pour éviter les ennuis causés par les bulles de gaz qui tendent à se loger dans les tubes capillaires.

Solutions. — L'acide sulfurique N était préparé au moyen de l'acide le plus pur du commerce ¹, il circulait constamment dans l'appareil. Cette circulation était obtenue très simplement en faisant arriver l'acide neuf par un tube dans le fond du creuset; un siphon à niveau réglable enlevait constamment l'excès d'acide par la surface. Dans le cas où on employait un vase poreux l'arrivée d'acide neuf se faisait dans celui-ci, l'acide débordait simplement dans le creuset où le niveau était maintenu un peu plus bas par le siphon.

Électrodes. — Les électrodes étaient constituées par des cylindres de 10 centimètres de longueur ($D = 0^{\text{cm}}85$). Elles étaient portées par des

¹ Acide pur exempt d'arsenic préparé par la maison Chenal, Douilhet et compagnie (Paris).

tiges en cuivre soudées; un morceau de tube de caoutchouc protégeait la soudure contre les pulvérisations d'acide.

Mesures. — Dans les courbes ci-jointes, les valeurs données en ordonnées correspondent aux lectures faites sur la règle; pour simplifier les calculs on s'arrangeait toujours pour que l'élément normal donnât une valeur simple, 300 ou 500.

Les valeurs données permettent de calculer la force électromotrice

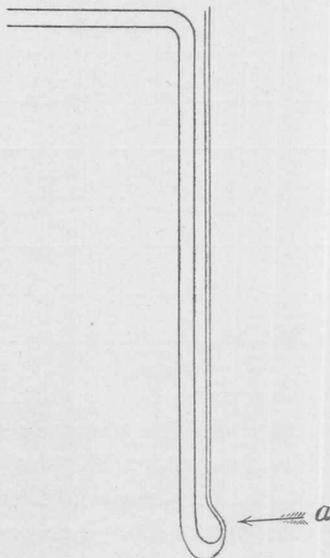


Fig. 2

de la pile. Électrode — SO^4H^2 — Électrode normale. Pour en déduire les différences de potentiel cathode-solution, il suffit de se rappeler que par l'électrode normale au sulfate on a $E = 0^{\text{V}}956^1 (\text{SO}^4\text{H}^2\text{N})$.

RÉSULTATS OBTENUS

Platine platiné. — Pour ce métal l'électrode était constituée par un cylindre de cuivre recouvert d'un tube de platine. *La courbe ci-jointe montre que les colloïdes sont sans action*; les points G 0,25, G 01, G 05 correspondent en effet au remplacement de l'acide pur (A) par le même acide contenant 0,25 pour cent de gélatine ou 1 et 5 pour cent de gomme.

Le potentiel d'une électrode dans ces conditions est d'ailleurs une

¹ WILSMORE, *Z. f. Physick. Chemie*, t. 36, p. 94. 1901.

valeur extrêmement stable et dans de nombreuses expériences nous avons pu constater qu'il demeure constant un temps quelconque sans varier de 0^V001 .

Les valeurs obtenues montrent que dans ces conditions ($\Delta = 0^A066$, SO^4H^2N) on a pour la pile : Platine platiné H^2 — SO^4H^2N — Électrode normale. $e = 0^V728$ ¹ ($t = 16^\circ$).

Comme Wilsmore (loc. cit.) indique pour la pile constituée par une électrode à hydrogène et l'électrode normale la valeur 0^V679 à 25° , le résultat précédent correspond à une surtension de 0^V05 environ.

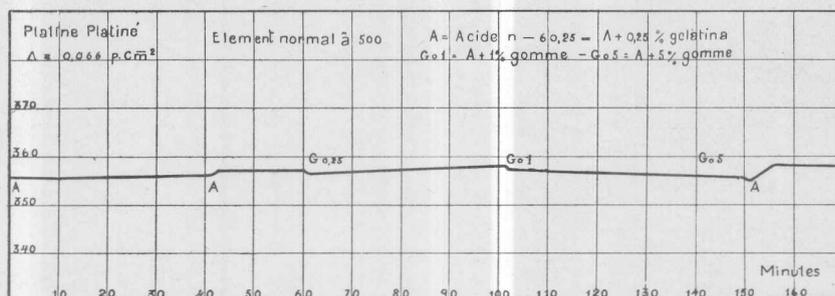


Fig. 3

Remarque. — Le platinage semble avoir une action sur cette valeur; deux électrodes semblables donnent en effet toujours chacune la même différence de potentiel à 0^V001 près, mais entre elles il peut y avoir une différence plus grande (atteignant 0^V006 pour les deux tubes de platine employés).

Plomb. — Pour obtenir des résultats aussi comparables que possible, les électrodes étaient d'abord frottées au sable puis préparées par oxydation et réduction successives dans SO^4H^2N . Les expériences extrêmement nombreuses effectuées avec ce métal ont permis de constater l'exactitude générale des observations faites par Tafel (loc. cit.); elles ont montré en particulier combien était grande l'influence des traces d'arsenic et de platine. J'ai été ainsi conduit à n'employer que l'acide spécialement purifié et à remplacer le platine comme anode ² par le

¹ Cette valeur est d'accord avec celle (0,745) obtenue par Tafel (*Z. f. Physik. Ch.*, t. 50, p. 708) en tenant compte des différences expérimentales ($= 0^A1$ par cm², et $SO^4H^2 2N t = 12^\circ$). A cette occasion j'ai pu constater directement que la différence entre le potentiel dans SO^4H^2N et $2N$ est de 0^V003 environ et en faveur de l'acide N . Pour le plomb, métal à surtension considérable, avec une densité de courant de 0^A04 , Tafel (p. 695) indique une valeur dix fois plus forte 0^V03 .

² Voir à ce sujet l'étude systématique de l'oxydabilité du platine aussi bien par les réactifs oxydants les plus usuels, que par le courant (C. MARIE, *J. de Ch. Physique*, t. VI, p. 596. 1908).

plomb fortement oxydé au préalable. C'est seulement après avoir obtenu des électrodes dont le potentiel cathodique demeurait constant pendant des heures entières, même avec une densité de courant élevée ($0^{\text{A}}3$ par cm^2)¹ que j'ai commencé à étudier l'influence de la gélatine².

Toutes les courbes de la figure 4 ont été obtenues en employant un vase poreux; l'acide circulait constamment dans l'appareil et pour éviter les mousses gênantes quand l'intensité est un peu élevée, on ajoutait de temps en temps de l'éther dont l'influence sur la différence de potentiel est nulle. Les points marqués sur les courbes correspondent aux moments où le liquide circulant changeait soit que l'on remplaçât l'acide pur par un acide contenant le colloïde (G. Go.) soit qu'inversement on remplaçât celui-ci par l'acide pur (A). La courbe 1 montre tout d'abord que l'alcool est sans action. Quand aux autres courbes, elles mettent toutes en évidence l'action du colloïde.

Si on compare les valeurs pour les densités de courant faible à celles indiquées par Tafel (loc. cit.) on trouve que la gélatine amène rapidement l'électrode dans ces régions des hauts potentiels appelés par cet auteur *Elevationswerte*.

Autant qu'on en peut juger avec des phénomènes aussi capricieux, il semble également que l'action du colloïde est de stabiliser ces potentiels élevés qui tendent toujours à tomber. Un grand nombre de courbes obtenues en continuant longtemps les expériences autorisent cette conclusion.

Certaines expériences ayant montré que la gélatine semblait continuer son action en stabilisant le potentiel cathodique d'une électrode, même quand on avait remis l'acide pur, j'ai été conduit à essayer l'action de ce colloïde pendant la phase d'oxydation de la préparation. Pour cela un lot de vingt électrodes a été divisé en quatre séries qui ont été traitées différemment :

- 1^{er} lot. Oxydation dans l'acide pur; la courbe est faite dans l'acide pur.
- 2^{me} lot. Oxydation dans l'acide pur; courbe dans l'acide + 0,25 pour cent de gélatine.
- 3^{me} lot. Oxydation dans l'acide contenant 0,25 pour cent de gélatine et courbe dans l'acide pur.

¹ Comme exemple je citerai une expérience interrompue le soir, pendant laquelle l'électrode était demeurée à un potentiel constant pendant plus de neuf heures. La force électromotrice de l'élément mesuré était de $1^{\text{V}}84$ à 27° par une densité de courant de $0^{\text{A}}3$. Cette valeur avait été atteinte moins de une heure après le commencement de l'expérience; la force électromotrice initiale était de $1^{\text{V}}79$.

² Il convient de remarquer que même avec toutes ces précautions on ne peut arriver à la certitude d'obtenir une électrode stable; on observe toujours de temps en temps des bizarreries dont la cause demeure inconnue.

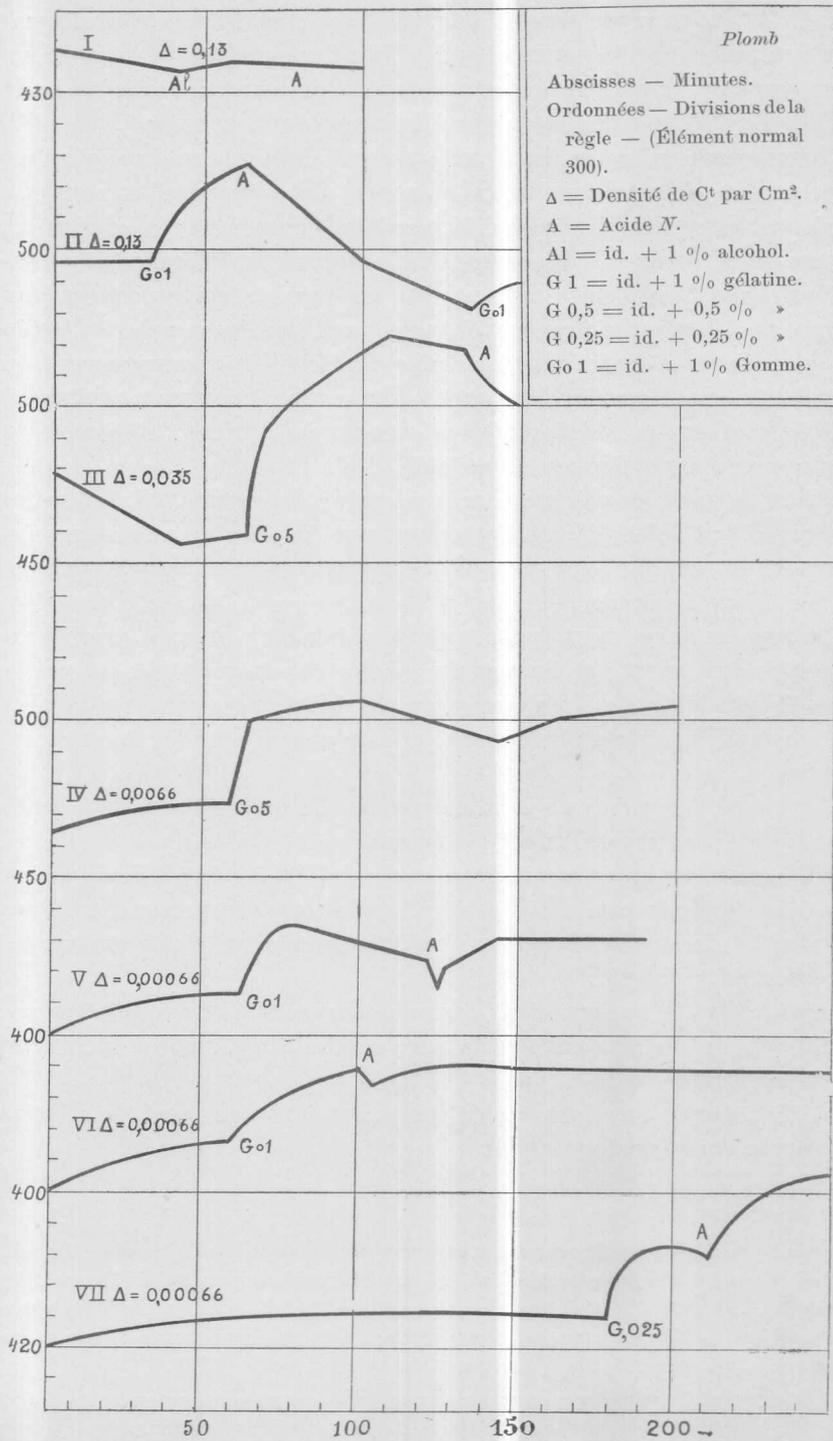


Fig. 4

4^{me} lot. Oxydation et courbe dans l'acide contenant 0,25 pour cent de gélatine.

Dans chaque lot les valeurs obtenues sont très peu différentes; leurs moyennes sont les suivantes (les chiffres représentent la force électromotrice globale de l'élément — Électrode — électrode normale):

1^{er} lot : 1^V76; 2^{me} lot : 1^V87; 3^{me} lot : 1^V82; 4^{me} lot : 1^V87

La densité de courant commune était de 0^A066; chaque expérience durait 30 minutes. La valeur obtenue pour les lots 2,3 et 4, montre l'action de la gélatine et de plus met en évidence que cette action se produit même si l'électrode n'est mise en contact avec le colloïde que *pendant son oxydation*.

Comme les électrodes après leur oxydation dans l'acide avec ou sans gélatine, étaient lavées à l'eau chaude, séchées et restaient pour certaines plus de 24 heures à l'air, j'ai pu constater qu'elles gardaient pendant ce temps leurs propriétés de donner des potentiels élevés même dans l'acide pur *N*; au bout de quelques semaines il n'en est plus de même.

La densité de courant *pendant l'oxydation* paraît également jouer un rôle. De deux séries d'électrodes oxydées l'une à 0^A2 pendant 100 minutes, l'autre à 2^A pendant 10 minutes, la première donne comme potentiel moyen 1^V72 et la seconde 1^V77 pour $\Delta = 0^A066$.

Les fortes densités de courant pendant l'oxydation agissent donc comme le fait la gélatine ou la gomme. Elles amènent la surface dans cet état particulier qui permet l'établissement des potentiels élevés.

Avant de quitter le plomb, j'indiquerai que la valeur du potentiel électrode-solution est très constante après chaque expérience, quand le courant est interrompu. Elle permet de calculer pour la pile Pb — SO⁴H²N — Électrode normale; la valeur 0^V94 à 15° ¹. Cette valeur est *la même* qu'il y ait ou non de la gélatine dans le liquide. Quant à la pile constituée par *l'électrode oxydée* avant la réduction elle donne pour la combinaison ²: Pb O² — SO⁴H²N — Électrode normale, la valeur 0^V66 à 20°.

Autres métaux. — Les résultats obtenus avec le nickel, le zinc et le cuivre sont représentés par les courbes de la figure 5.

Nickel. — Les électrodes de nickel massif ont été nickelées en outre par électrolyse dans un bain de chlorure additionné d'un excès d'ammoniaque.

¹ DOLEZALEK (*Z. f. Elektrochemie*, t. 5, p. 538. 1899) indique pour la même combinaison la valeur 0^V96 à 0°.

² Le même auteur (Dolezalek) indique pour cette combinaison 0^V93. La divergence doit être due au mode de préparation de mes électrodes; la valeur donnée est en effet la moyenne de plus de vingt mesures qui ne diffèrent pas de 0^V01.

L'électrode I a été ainsi nickelée pendant 30^m avec 0^A2 et à froid; le dépôt était brillant. L'électrode II a été nickelée pendant le même

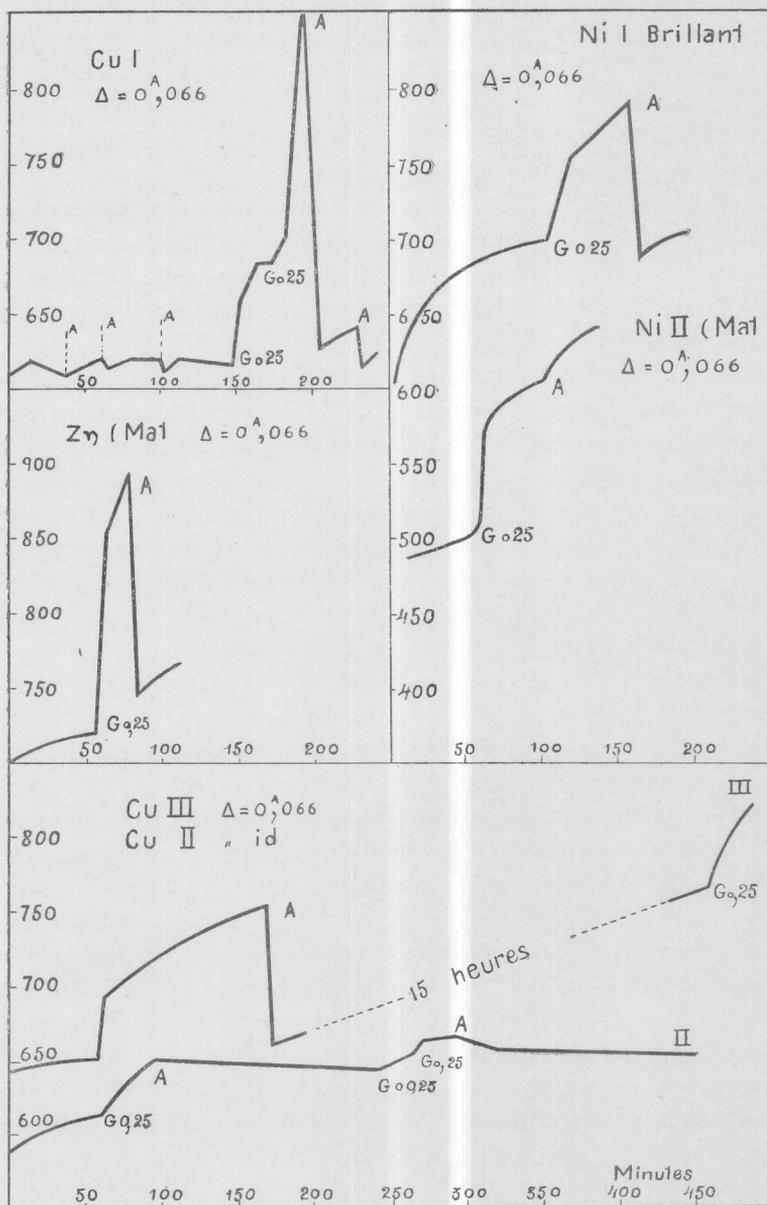


Fig. 5

temps, mais avec 0^A8 et à chaud; le dépôt était gris et mat. Avant expérience ces deux électrodes donnent déjà des valeurs différentes pour la force électromotrice de la pile: Nickel — SO⁴H² — Electrode normale.

I donne $0^{\text{V}}700$ (16°) et II $0^{\text{V}}660$ (16°).

Cette différence se poursuit comme on peut le voir pendant les expériences; l'électrode I donne un potentiel initial plus élevé que l'électrode II. Pour les deux, l'adjonction de gélatine produit une élévation importante; le remplacement ultérieur par l'acide pur provoque une diminution brusque pour I qui se trouve à un potentiel très élevé, mais n'interrompt pas la marche ascensionnelle de II que la gélatine avait à peine amené à un potentiel plus élevé que le potentiel initial de I.

Si l'on compare ces valeurs à celles de Tafel (loc. cit., p. 710) on constate que pour $\Delta = 0^{\text{A}}07$ la différence de potentiel est de $1^{\text{V}}35$; la gélatine amène à un potentiel beaucoup plus élevé $1^{\text{V}}59$.

Zinc. — L'électrode avait été recouverte de zinc par électrolyse pendant 30^{m} avec $0^{\text{A}}3$ ($t = 30\text{-}40^{\circ}$) dans un bain contenant pour 125 cm^3 1 gr. de $\text{SO}^{\text{A}}\text{Zn}$ et 4 gr. de $\text{C}^2\text{O}^{\text{A}}(\text{NH}^{\text{A}})^2$; le dépôt était mat et homogène.

La courbe obtenue montre l'action de la gélatine; le potentiel de départ $1^{\text{V}}44$ monte après une heure à $1^{\text{V}}46$ et brusquement la gélatine l'élève à $1^{\text{V}}80$, valeur qui représente bien ce qu'on peut attendre pour ce métal qui d'après sa surtension se place un peu au-dessous du plomb.

Cuivre. — Les expériences ont été plus nombreuses et ont donné outre les résultats généraux observés avec les autres métaux des résultats particuliers intéressants.

La courbe I de la figure 5 correspond à une électrode cuivrée dans un bain de nitrate additionné de $\text{SO}^{\text{A}}\text{H}^2$ et placée simplement dans le creuset de platine sans vase poreux. De temps en temps, on siphonnait brusquement le liquide pour le remplacer soit par de l'acide neuf (Δ) soit par de l'acide contenant de la gomme ou de la gélatine.

Les irrégularités considérables observées dans cette expérience sont dues à l'absence de vase poreux car les courbes II et III obtenues avec vase poreux sont beaucoup plus régulières. Les potentiels atteints sont beaucoup plus élevés que ceux indiqués par Tafel (loc. cit.) qui pour une densité de courant analogue donne $1^{\text{V}}40$ au plus, alors que la valeur atteinte, même après 15 heures (courbe III), correspond à $1^{\text{V}}56$ et s'élève par la gélatine à $1^{\text{V}}65$ sans que rien n'indique que le maximum soit atteint.

Il était intéressant de voir si les électrodes cuivrées dans un bain contenant de la gélatine auraient des propriétés particulières.

Les courbes ci-jointes (fig. 6) ont été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales ($\Delta = 0^{\text{A}}066$ — $t = 18\text{-}19^{\circ}$ — vase poreux) avec des électrodes cuivrées dans le même bain de nitrate acidifié par $\text{SO}^{\text{A}}\text{H}^2$ contenant en outre pour VI et VII 0,3 pour cent de gélatine. Les électrodes IV et V étaient roses comme à l'ordinaire, VI et VII au contraire polies et brillantes avaient l'aspect connu du cuivre obtenu dans ces

conditions ¹. Malgré ces différences d'aspect la force électromotrice de l'élément, Cu — SO⁴H² — Électrode normale, était la même pour toutes ces électrodes 0^v40 à 18°.

Les courbes montrent qu'à l'électrolyse ces électrodes se conduisent d'une manière toute différente; les électrodes cuivrées en présence de

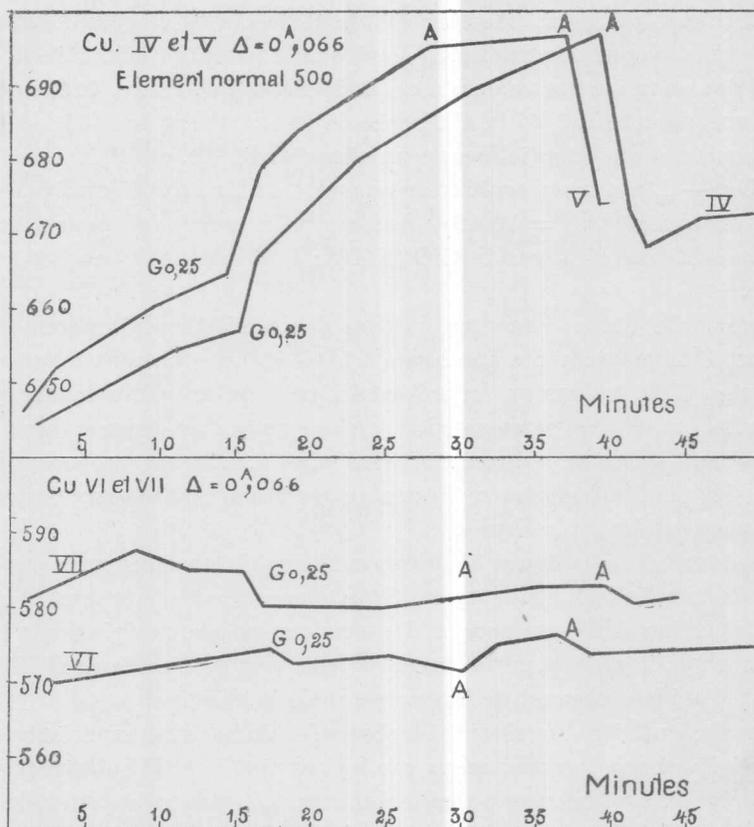


Fig. 6

gélatine ont des potentiels beaucoup plus bas (1^v18 environ) mais beaucoup plus stables et pratiquement insensibles aux changements d'électrolyte. Les autres électrodes ont au contraire des potentiels élevés dès le début (1^v30), qui atteignent ensuite 1^v44 environ; ces potentiels sont facilement instables dès que la gélatine est supprimée mais tendent ensuite à se relever lentement.

Remarque. — Il était intéressant de vérifier si des phénomènes ana-

¹ Voir à ce propos Muller (*Z. f. Elek.*, t. 12, p. 317). Le métal contient environ 2 pour cent d'impuretés (matière organique) dans ces conditions.

logues pouvaient être observés quand, au lieu d'électrolyser de l'acide sulfurique pur on électrolysait une solution de SO_4Cu telle que celle employée pour le dépôt du cuivre. L'expérience directe faite en mesurant dans des conditions tout à fait semblables, la différence de potentiel aux bornes de deux électrolyseurs remplis de la même solution cuivrique contenant un peu de gélatine pour l'un d'eux, répond immédiatement à la question; on constate en effet une différence de potentiel de $0^{\text{v}}2$ en faveur du bain contenant la gélatine.

Les courbes (fig. 7) donnent une idée plus précise du phénomène; la

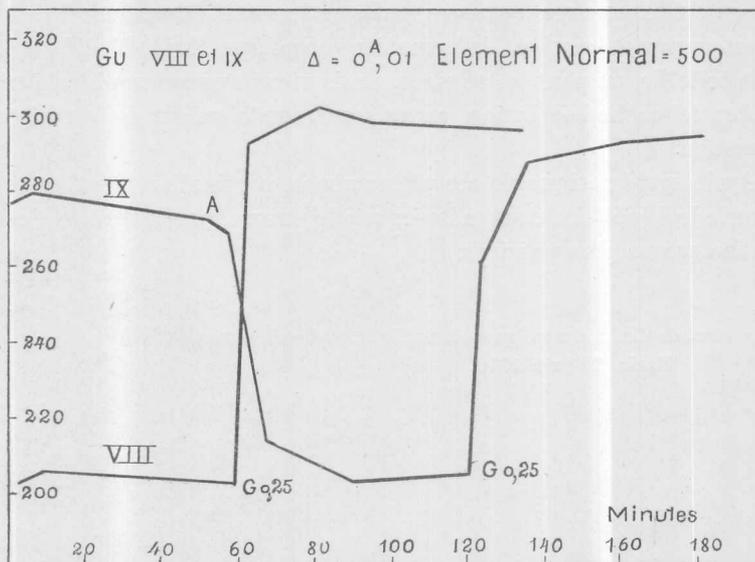


Fig. 7

gélatine relève d'une manière importante le potentiel cathodique ($0^{\text{v}}2$ environ). La courbe VIII montre combien le potentiel s'élève brusquement quand on remplace le bain ordinaire par le même contenant 0,25 pour cent de gélatine. La courbe IX donne une idée encore plus complète des faits; dans la première partie avant A, le bain contient de la gélatine, on le remplace par le bain pur, le potentiel s'abaisse au niveau de la première branche de la courbe VIII, pour remonter dès que le bain gélatiné est de nouveau employé. La composition des bains est celle employée par Muller (loc. cit.) 0,5 Mol. $\text{Cu SO}_4 + 0,005$ Mol. SO_4H^2 .

Resumé et conclusions. — En dehors des remarques particulières faites au cours de ce mémoire, on peut en rassembler les résultats acquis dans les conclusions suivantes :

1° L'addition d'un colloïde comme la gomme ou la gélatine provoque une élévation brusque et considérable du potentiel de dégagement de

l'hydrogène dans l'acide sulfurique, pour les métaux qui présentent le phénomène de surtension : plomb, zinc, cuivre. Avec le platine platiné dont la surtension est nulle, cette élévation ne se produit pas;

2° Le rôle du colloïde se borne, autant qu'on en peut juger, à amener brusquement le potentiel cathodique aux valeurs appelées par J. Tafel *Elevationscrite* et à stabiliser ces valeurs;

3° On constate pour le cuivre que la gélatine a une action tout à fait analogue sur le potentiel de précipitation du métal;

4° Il semble que la cause de ces phénomènes doive être cherchée dans le transport du colloïde à la cathode. Ce transport est mis particulièrement en évidence avec le cuivre, puisque le métal déposé en bain gélatiné est impur et contient de la matière organique. Dans l'acide sulfurique le colloïde ne peut se séparer, mais vient augmenter la différence de potentiel cathode-solution, en agissant sur la valeur de la résistance de passage.

L'étude systématique de ces phénomènes, particulièrement en ce qui concerne le dépôt d'autres métaux que le cuivre, permettra je l'espère des conclusions plus précises.

Institut de Chimie appliquée de la Faculté des Sciences,
Paris, 20 juin 1910.